

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182745

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int.Cl. C08F 20/22
 B32B 7/02
 B32B 27/00
 B32B 27/30
 C08F 20/28
 G02B 1/11

(21)Application number : 09-251083 (71)Applicant : NOF CORP

(22)Date of filing : 16.09.1997 (72)Inventor : YOSHIDA TATSURO
 KIMURA YASUHIRO
 WATANABE KENJI
 IKEDA TOMOYUKI
 ITO TETSUYA
 GOTO YOSHITAKA

(30)Priority

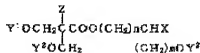
Priority number : 08244963 Priority date : 17.09.1996 Priority country : JP
 08296509 08.11.1996 JP

(54) FLUORINE-CONTAINING MONOMER COMPOSITION AND REFLECTIVITY-REDUCED FILM MADE THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition which gives a low-refractivity material with both low refractive index and high surface hardness, reflectivity-reduced film and stocks that give the above, by incorporating a given quantity of a given, fluorine-containing, multi-functional (meth)acrylic ester.

SOLUTION: This fluorine-containing monomer composition, giving a low-refractivity material showing a low refractivity and high surface hardness, reduced-refractivity film or the like, is obtained by compounding 5 to 100wt.% of a fluorine-containing, multi-functional (meth)acrylic ester shown by the formula [X is a 1-14C fluoroalkyl having 3 or more F atoms or 3-14C fluoroalkyl having 4 or more F atoms; Y1 to Y3 are each H or (meth)acryloyl,



where at least 2 out of Y1 to Y3 ate each (meth)acryloyl; Z is H or a 1-3C alkyl; (n) and (m) are each 0 or 1; and (n)+(m)=1], e.g. tetraacrylate-4,4,5,5,6,6,7,7-octafluorodecane-1,2,9,10-tetraol), with another multi-functional monomer, e.g. tetramethyloimethane tetraacrylate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3724144

[Date of registration] 30.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 182745

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 7 月 7 日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F 20/22			C08F 20/22	
B32B 7/02	103		B32B 7/02	103
27/00			27/00	K
27/30			27/30	D
C08F 20/28			C08F 20/28	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 9 - 251083	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目 20 番 3 号
(22) 出願日	平成 9 年 (1997) 9 月 16 日	(72) 発明者	吉田 達明 茨城県つくば市春日 1 - 6 - 2
(31) 優先権主張番号	特願平 8 - 244953	(72) 発明者	木村 育弘 茨城県つくば市春日 2 - 26 - 2
(32) 優先日	平 8 (1996) 9 月 17 日	(72) 発明者	渡邊 隆二 茨城県真壁郡真壁町大字亀籠 164 - 9
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	池田 智之 茨城県つくば市春日 2 - 17 - 14
(31) 優先権主張番号	特願平 8 - 296509	(74) 代理人	弁理士 酒井 一
(32) 優先日	平 8 (1996) 11 月 8 日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

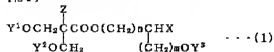
(54) 【発明の名称】 含フッ素単量体組成物及び減反射フィルム

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率と優れた表面硬度を満足しうる低屈折率材料、及び減反射フィルム並びにこれらの原材料として利用できる含フッ素単量体組成物を提供すること。

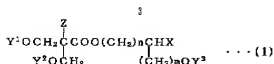
【解決手段】 式 (1) の含フッ素多官能 (メタ) アクリル酸エステルを 5 ~ 100 重量%含有する単量体組成物、それを用いた低屈折率材料及び減反射フィルム。

【化 1】



(X: F が 3 個以上の C 1 ~ 14 のフルオロアルキル基、F が 4 個以上の C 3 ~ 14 のフルオロシクロアルキル基; Y¹, Y², Y³: H、アクリロイル基、メタクリロイル基で、且つ Y¹, Y², Y³ のうちの少なくとも 2 個は、同一又は異なる基で、アクリロイル基又はメタクリロイル基; Z: H、C 1 ~ 3 のアルキル基。n, m: 0 又は 1、且つ n + m = 1。)

【化2】



【0008】(式中Xは、フッ素原子を3個以上有する炭素数1～14のフルオロアルキル基又はフッ素原子を4個以上有する炭素数3～14のフルオロシクロアルキル基を示し、Y¹、Y²及びY³は、水素原子、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、且つY¹、Y²及びY³のうちの少なくとも2個は、同一又は異なる基であって、アクリロイル基又はメタクリロイル基を示し、Zは水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。n及びmは0又は1を示し、且つn+m=1である。)また本発明によれば、上記単量体組成物に無機化合物微粒子を含有する単量体組成物が提供される。また本発明によれば、前記単量体組成物を重合硬化させてなる、屈折率1.49以下の低屈折率材料が提供される。更に本発明によれば、透明基板と、前記低屈折率材料の層とを備えた減反射フィルムが提供される。更にまた本発明によれば、透明基板と、前記低屈折率材料の層との間に少なくとも1層以上の材料層を備えた減反射フィルムが提供される。

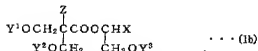
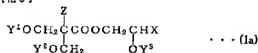
【0009】

【発明の開示】本発明の単量体組成物は、前記一般式(1)で表わされる含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを5～100重量%含有する組成物であって、重合硬化させた膜には、三次元網目構造を呈し、耐擦傷性、密着性、耐摩耗性、耐熱性、耐酸性等に優れた硬化被膜を得ることができ、

【0010】本発明の含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルは、前記式(1)で表すことができる。式(1)においてn=1且つm=0の場合は下記式(1a)で表すことができ、n=0且つm=1の場合は下記式(1b)で表すことができる。

【0011】

(化3)



【0012】具体的には、前記式(1a)において、Y¹、Y²及びY³のうち2個がアクリロイル基又はメタクリロイル基を、残る1個が水素原子を示す、(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステル(以下ジエステルAと称する)；前記式(1b)において、Y¹、Y²及びY³のうち2個がアクリロイル基又はメタクリロイル基を、残る1個が水素原子を示す、(メタ)アクリロイル基と水酸基とを有する含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル(以下トリエステルBと称する)；前記式(1a)において、Y¹、Y²及びY³が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル(以下トリエステルAと称する)；前記式(1b)において、Y¹、Y²及びY³が同一又は異なる基であり、アクリロイル基又はメタクリロイル基を表す、含フッ素三官能(メタ)アクリル酸エステル(以下トリエステルBと称する)である。式(1)において、Xの炭素数が12を越え

ると製造が困難である。

【0013】ジエステルAとしては、3-ペルフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロヘキシル-2-((メタ)アクリロイルオキシ)プロピル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は3-ペルフルオロオクチル-2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。

【0014】ジエステルBとしては、2-ペルフルオロヘキシル-(1-ヒドロキシメチル)エチル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロヘキシル-1-((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート、2-ペルフルオロオクチル-(1-ヒドロキシメチル)エチル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は2-ペルフルオロオクチル-1-((メタ)アクリロイルオキシメチル)エチル=2-((メタ)アクリロイルオキシメチル)-2-(ヒドロキシメチル)プロピオナート等が好ましく挙げられる。

【0015】トリエステルAとしては、3-ペルフルオロプロピル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロヘキシル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロオクチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロシクロペンチルメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、3-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-2-(メタ)アクリロイルオキシプロピル=2、2-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)プロピオナート、又は3-ペルフルオロシクロヘキシルメチル-2-(メタ)アクリロイル

6

ル酸、(メタ)アクリル酸クロリド、又は(メタ)アクリル酸エステルを必要に応じ適当な無酸の存在下で反応させる方法により、2、2-ビス(メタ)アクリロイルオキシメチル)カルボン酸を生成させ、(4)次いで、このカルボン酸と相当するエポキシドとを無酸の存在下、通常の開環反応により反応させる2工程の方法が挙げられる。前記1)エポキシ化合物の(2)の製造法は、前記(1)工程、(4)工程で得られたジエステル混合物と(メタ)アクリル酸クロリドとをさらにエステル化反応させる工程の方法が挙げられる。いずれの製造法によってもいくつかの構造異性体の混合物が得られるが、実用性に際しては混合物のままで使用しても差し支えない。

[0020] 本発明の組成物は、前記多官能多環多官能（メタ）アクリル酸エステル、若しくは該含フッ素多官能多環（メタ）アクリル酸エステルと無機塩化物イオンを含有する、含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステルは、前記式(1)で表わされる化合物であり、具体的には前記のジェステルA、ジェステルB、トリエステルA、トリエステルB及びこれらの混合物からなる群より選択される含フッ素多官能（メタ）アクリル酸エステル（以下、総称して多官能（メタ）Aと呼ぶことがある）が挙げられる。混合物として用いる場合には、前記多官能（メタ）Aの製造法において途中で行われる各得エステル化合物をそのまま用いることができる。

20 A、トリエステルB及びこれらの混合物からなる群より選択される含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステル(以下、総称して多官能エステルAと称することがある)が挙げられる。混合物として用いる場合には、前記多官能エステルAの製造法において途中で得られる各種エステル混合物をそのまま用いることができる。

【0021】多官能エステルAの含有割合は、組成物全量に対して5～100重量%、好ましくは10～100重量%である。一方、無機化合物微粒子の含有割合は、組成物全量に対して90重量%未満が好ましい。無機化合物微粒子を配合する場合の下限値は特に限定されないが、5重量%が望ましい。この組成物は、重合硬化させた際に、架橋して三次元網目構造を呈し、耐衝撃性、密着性、耐摩耗性、耐熱性及び耐候性などに優れた硬化被膜等とすることができる。

【0022】無機化合物微粒子としては特に限定されないが、屈折率が1.5以下の化合物が好ましい。具体的にはフッ化マグネシウム(屈折率1.38)、酸化亜素(屈折率1.46)、フッ化アルミニウム(屈折率1.34~1.39)、フッ化カルシウム(屈折率1.44)、フッ化ナトリウム(屈折率1.36~1.37)、フッ化トリウム(屈折率1.32~1.34)、フッ化トリウム(屈折率1.45~1.50)等の微粒子が望ましい。微粒子の粒径については、低屈折率材料の透明性を確保するために可視光の波長に比べて充分に小さいことが望ましい。具体的には100nm以下、特に50nm以下が好ましい。

【0023】無機化合物微粒子を使用する際は、組成物中での分散安定性、低屈折率材料中での密着性等を低下させないために、予め有機分散液中に分散した有機ゾルの形態で使用するのが望ましい。更に、組成物中におい

【0025】本発明の組成物には、必要に応じて単官能(メタ)アクリル酸エステルを本発明の所望の効果をもたない程度で配合できる。単官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、単量体組成物の収率率を低下させる目的から含フッ素単官能(メタ)アクリル酸エステルが特に好ましい。例えば、(メタ)アクリル酸-2、2-ニートリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、3-5

(10026) 本発明の組成物には、硬化性材料として更に必要に応じてジエステル混合物以外の含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルを本発明の所望の効果を損わない範囲で配合できる。ジエステル混合物以外の含フッ素二官能(メタ)アクリル酸エステルとしては、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、2-トリフルオロエチルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、3-ペンタフルオロプロピルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、4、4、4-ヘptaフルオロブチルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、4、4、5、5、5-ノナフルオロペンチルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、3、4、4、5、5、5、6、6-ウンデカフルオロヘキシルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、4、4、4、5、5、5、6、6、6、7、7、7-トリデカフルオロヘプチルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、3、4、4、4、5、5、5、6、6、6、7、7、7、8、8、8-ペンタデカフルオロオクチルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、2、3、3、3、4、4、4、5、5、5、6、6、6、7、7、7、8、8、9、9、10、10、10-ノナデカフルオロデシルエチレンジングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、2、3、3-トリフルオロイソブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、4、4、4-ヘキサフルオロイソペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2、2、3、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロヘキサペンタンジオール、

ル、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6-デカフルオロヘプタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7-7ドデカフルオロオクタジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8-8-テトラデカフルオロノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9-9-ヘキサデカフルオロデカジオール、ジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10-10-オクタデカフルオロウンデカジオール又はジ(メタ)アクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11-11-エイコサフルオロドデカジオール等が好ましく挙げられ、使用に際しては単独若しくは混合物として用いられる。

【0027】本発明の組成物に対しては、必要に応じて塗膜形成の向上のために、重合体が追加できる。添加重合体としては特に限定されないが、例えば、含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの重合体又は含フッ素(メタ)アクリル酸エステルと他のモノマーとの共重合体等が挙げられる。添加重合体の配合割合は、組成物中の硬化性材料100重量部に対して、25重量部以下、特に10重量部以下が好ましい。

【0028】本発明の低屈折率材料は、前記組成物を重合硬化した、屈折率1.49以下、好ましくは1.35〜1.49を示す材料である。前記重合硬化は、例えば前記組成物に必要に応じて硬化開始剤；イソプロピルアルコール又はトルエン等の溶媒等を添加混合した後、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スピンコート法等により透明基板等の基材に塗布し、乾燥後、加熱硬化、若しくは紫外線、電子線又は放射線等の活性エネルギー線の照射等の方法により行うことができる。重合硬化条件は、組成物中の硬化性材料に応じて適宜選択できる。低屈折率材料を膜状に形成する場合の膜厚は、目的に応じて適宜選択できる。

【0029】硬化開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル又はアゾビスパロニトリル等のアゾ系のラジカル重合開始剤；過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド又はジアシルパーオキシド等の有機過酸化化合物系のラジカル重合開始剤；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル又はベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物；ベンゾル、ベンゾフェノン、アセトフェノン又はミヒラズグゼン等のカルボニル化合物；アゾビスイソブチロニトリル又はアゾビスベンゾイル等のアゾ化合物、若しくはα-ジケトンと二級アミンとの混合物等の光重合開始剤等が使用できる。硬化開始剤の使用量

は、半量組成物中の硬化性材料と硬化開始剤との合計量に対して、0.01〜10重量%が好ましい。

【0030】本発明の減反射フィルムは、透明基板と前記低屈折率材料の層とを備える。この低屈折率材料の層は、適切な膜厚であるのが好ましい。適切な膜厚は、減反射フィルムの反射率の最小値を示す波長で、通常420〜720nm、より好ましくは520〜620nmとなるように膜厚を設定するのが望ましい。透明基板としては、透明であれば特に限定されないが、PET(ポリエチレンテレフタレート)フィルム、TAC(トリアセチルセルロース)フィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム等が用いられる。

【0031】本発明の減反射フィルムには、前記透明基板と前記低屈折率材料の層とを設けたものであっても、前記透明基板と前記低屈折率材料の層との間に少なくとも1層以上の材料層を設けたものであってもよい。この材料層としては、減反射効果を高めるために高屈折率材料の層を設けることができる。高屈折率材料の層は、屈折率が1.5以上が好ましく、その膜厚は50〜500nmであることが好ましい。前記低屈折率材料の層及び前記高屈折率材料の層は、透明基板面上に1層ずつ設けてもよいが、それぞれ2層以上設けてもよい。2層以上の層を設ける場合、低屈折率材料の層と高屈折率材料の層とを交互に積層し、最外層に前記低屈折率材料の層を設けることができる。2層以上の層を設ける場合、前記低屈折率材料又は前記高屈折率材料のそれぞれの層は、同一の材料からなるものであっても、異なる材料からなるものであってもよい。また、前記材料層として、前記高屈折率材料の層の他に、中屈折率材料(屈折率1.49〜1.55)の1層以上の層を設けることもできる。本発明の減反射フィルムには、低屈折率材料の層と共に、中屈折率材料の層及び/又は高屈折率材料の層を設けることができる。

【0032】前記低屈折率材料の層を設けるには、前記含フッ素半量組成物に必要に応じて硬化開始剤；イソプロピルアルコール又はトルエン等の溶媒等を添加混合した後、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スピンコート法等により透明基板等の基材に塗布し、乾燥後、加熱硬化、若しくは紫外線、電子線又は放射線等の活性エネルギー線の照射等の方法により行うことができる。重合硬化条件は、組成物中の硬化性材料に応じて適宜選択できる。前記高屈折率材料の層を設けるには、前記低屈折率材料の層を設ける方法に準じた方法、あるいは無機化合物のスパッタリング法、蒸着法等により行うことができる。

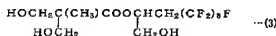
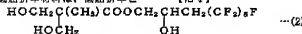
【0033】本発明の減反射フィルムにおいて、耐擦傷性を更に向上させるために、ハードコート膜を設けることができる。ハードコート膜は、前記低屈折率材料及び前記高屈折率材料の各層自体と、前記透明基板との間に

設けることができる。ハードコート膜としては、特に限定されず、前記重合性不飽和基を2個以上有する多官能性モノマー等により得られる、通常のハードコート用樹脂を用いることができるが、前記透明基板とハードコート膜との屈折率が大きく異なることと界面で反射が生じるため、両者の屈折率差は極力小さい方が好ましい。ハードコート膜の膜厚は1~10 μ m、特に3~7 μ mが好ましい。ハードコート膜の形成方法は特に限定されず、通常行われる塗布方法、例えばロールコート法、グラビアコート法、ディップコート法、スピンコート法等により透明基板等の基材に塗布し、乾燥後、エネルギー線又は熱等を用いる通常の硬化方法で形成する方法等が用いられる。

【0034】本発明の減反射フィルムにおいて、防眩性をさらに向上させるために、アンチグレア膜を設けることができる。アンチグレア膜は、前記低屈折率材料及び前記高屈折率材料の各層間体と、前記透明基板との間に設けることができる。アンチグレア膜としては、特に限定されないが、前記透明基板とアンチグレア膜との屈折率が大きく異なることと界面で反射が生じるため、両者の屈折率差は極力小さい方が好ましい。アンチグレア膜の膜厚は1~10 μ m、特に3~7 μ mが好ましい。アンチグレア膜の形成方法は特に限定されず、通常行われる方法、例えば微粒子を含む樹脂を塗工する方法、あるいは塗工後にエンボスロール等を用いて表面を凹凸状にする方法等を用いることができる。

【0035】

【発明の効果】本発明の組成物は、前記特定含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルを有するので、その重合硬化物は、低屈折率と(メタ)アクリレートとの硬さとの両方の特徴を合わせ持ち、基材等にコーティングして重合硬化させることにより膜状に形成でき、本発明の低屈折率材料等ができる。この低屈折率材料は、低屈折率と



【0038】攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ポートを備えた反応器に前記反応で得られた白色結晶、トリエチルアミン30.3 g、及びクロロホルム1000 mlを仕込み、氷冷下でアクリル酸クロリド27.1 g(3.0 mol)をクロロホルム300 mlに溶解して、滴下ポートから反応液の温度が5℃を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶をさらに酢酸

(メタ)アクリレートに基づく面との両方の特徴を合わせ持ち、低屈折率と高い表面硬度とを示すと共に、水酸基を有するジエステル混合物の使用により、他の物質への密着力を更に向上させることができる。また本発明の組成物には前記特定含フッ素多官能(メタ)アクリル酸エステルの他に無機化合物微粒子を含有できる。無機化合物の配合により、得られる低屈折率材料の耐擦傷性を向上させることができる。本発明の減反射フィルムは、前記低屈折率材料の層を有するので、低屈折率、高い表面硬度及び高い密着力を併せ持ち、各種用途に応用できる。即ち、本発明の組成物の使用により、従来のフッ化マグネシウムの蒸着法に比べて、低コストで大面積化した低屈折率材料の層を備えた減反射フィルムを連続的に効率良く得ることができる。

【0036】

【実施例】以下実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1

攪拌機、冷却管、ガス導入管を備えた反応器に3-エチルフルオロオクテール-1、2-エポキシプロパン47.6 g(1.0 mol)、2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸161 g(1.2 mol)、テトラエチルアンモニウムブロマイド6.4 g、イソプロピルアルコール600 mlを仕込み、油浴中で徐々に加熱して95~100℃とし、同温度で4時間攪拌した後、室温まで冷却した。得られた反応液に5リットルの水を加えペースト状物質を析出させた。析出物を濾過した後1000 mlの酢酸エチルに溶解し、1000 mlの水で3回洗浄し、溶媒を減圧留去して白色結晶を得た。これは式(2)及び(3)に示す構造を有する化合物の混合物であると考えられる。

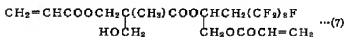
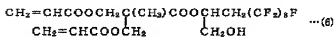
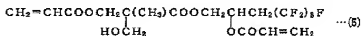
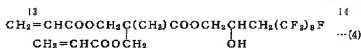
【0037】

【化4】

40 エチルノロヘキサン混合溶媒(体積比1:4)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、溶媒を減圧留去することで、白色結晶の目的生成物B(収率30%)を得た。生成物Bは下記式(4)、(5)、(6)及び(7)に示す構造を有する化合物の混合物であった。

【0039】

【化5】



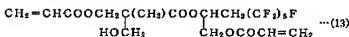
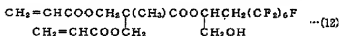
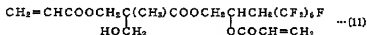
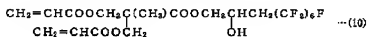
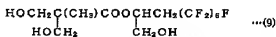
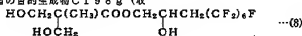
【0040】合成例2

3-ペルフルオロオクチル-1, 2-エポキシプロパンの代りに、3-ペルフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン376, 1g (1.0mmol)を用いた以外は合成例1と同様にして、式(8)及び(9)に示す構造の化合物を経て白色結晶の目的生成物C198g (収

率32%)を得た。生成物Cは式(10)、(11)、(12)及び(13)に示す構造を有する化合物の混合物であった。

【0041】

【化6】



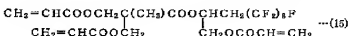
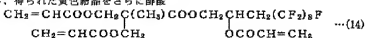
【0042】合成例3

攪拌機、温度計、ガス導入管、滴下ロートを備えた反応器に、合成例1と同様にして合成した生成物B全量、トエチルアミン455, 4g、及びクロロホルム1000mlを仕込み、氷冷下でアクリル酸クロリド479, 3g (4.5mmol)をクロロホルム450mlに溶解して、滴下ロートから反応液の温度が5℃を超えないよう滴下した。滴下終了後氷冷のまま2時間攪拌した。クロロホルムを減圧留去し、得られた黄色結晶をさらに酢酸

エチル/n-ヘキサン混合溶媒 (体積比1:4) を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィにより精製し、溶媒を減圧留去することで、白色結晶の目的生成物D232g (収率30%)を得た。生成物Dは下記式(14)及び(15)に示す構造を有する化合物の混合物であつた。

【0043】

【化7】

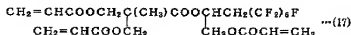
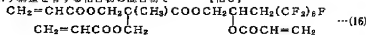


【0044】合成例4

50 生成物Cの代わりに、合成例3で合成した生成物D全量

15

を用いた以外は合成例3と同様にして、白色結晶の生成物E215g(収率32%)を得た。生成物Eは式(16)及び(17)に示す構造を有する化合物の混合物で



[0046] 合成例5

攪拌機、冷却管及びガス導入管を備えた反応器に、30%シロゾル(商品名「XBA-ST」、日産化学社製)500重量部、シランカップリング剤として3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(商品名「KBM-510」、東芝シリコン社製)100重量部、水20重量部を仕込み、油浴中で徐々に加熱して、油浴温度100℃とし2時間攪拌した後、冷却管を取り外し油浴温度120℃とし更に2時間攪拌し、真空まで冷却して反応液Fを得た。反応液F中では、シランカップリング剤がコイダルシリカの表面の一部を修飾したと考えられる。反応液Fの一部をシャーレにとり、120℃で2時間乾燥した前後の重量を精秤することで固形分濃度を測定したところ4.6%であった。

[0047] 製造例1

ジベンタエリトリールヘキサアクリレート(日立化成社製)45重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート(商品名「A-400」、中村化学社製)30重量部、硬化開始剤として「イルガキュア184」(商品名、チバガイギー社製)4重量部、溶媒としてイソプロピルアルコール20重量部を混合し、マイクログラビアコーター(藤井精機社製)を用いてPETフィルム上に膜厚が5μmになるように塗布した。紫外線照射器(岩崎電気社製)により800mJ/cm²の紫外線を照射し硬化を行ってハードコート膜を形成しハードコート膜形成PETフィルム(以下HC-PETと略す)を作製した。

[0048] 製造例2

製造例1と同様にハードコート膜をTACフィルム上に形成しハードコート膜形成TACフィルム(以下HC-TACと略す)を作製した。次に30%酸化亜鉛微粒子トルエン分散液(商品名「ZS-300」、住友大阪セメント社製)240重量部、トリメチロールプロパントリアクリレート(以下TPMTAと略す)28重量部、硬化開始剤として「DAROCUR1116」(商品名、メルク社製、アセトフェノン系化合物)(以下単に「DAROCUR1116」と略す)1重量部、溶媒としてトルエン900重量部を混合し塗液を調整した。次いでこの塗液を、マイクログラビアコーターを用いてHC-TACに塗布した。紫外線照射器により1000mJ/cm²の紫外線を照射し硬化を行って高屈折率材料の層が形成された高屈折率材料層形成TACフィルム(以下HR-TAC-Aと略す)を作製した。この際、0°正反射測定装

16

あった。

[0045]

[化8]

10 器を備えた瞬間マルチ測光システム(大塚電子1MU(-10))を用いて反射率が最大値を示す波長が550~600nmになるように高屈折率材料の層の膜厚を調整した。

[0049] 製造例3

瞬間マルチ測光システムを用いて反射率が最大値を示す波長が750~800nmになるように高屈折率材料の層の膜厚を調整した以外は、製造例2と同様に高屈折率材料層及びアンチグレア膜形成PETフィルム(以下HR-AG-PETフィルムと略す)を作製した。

[0050] 製造例4

20 HC-TACの代わりにアンチグレア膜形成PETフィルム(以下、AG-PETと略す)を用いた以外は製造例2と同様に高屈折率材料層及びアンチグレア膜形成PETフィルム(以下HR-AG-PETフィルムと略す)を作製した。

[0051] 製造例5

HC-TACの代わりにアンチグレア膜形成TACフィルム(以下、AG-TACと略す)を用いた以外は製造例2と同様に高屈折率材料層及びアンチグレア膜形成TACフィルム(以下HR-AG-TACフィルムと略す)を作製した。

[0052] 実施例1-1及び1-2

30 合成例1で合成した生成物B、テトラメチロールメタンテトラアクリレート(以下TMETAと略す。)を表1に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調整した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例1で作製したHC-PET上に各塗液を塗布した。電子線照射器(岩崎電気社製)により加速電圧125kV、ビーム電流35mAで吸収線量15Mradの電子線を照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製した。この際、瞬間マルチ測光システムを用いて反射率が最小値を示す波長が550~600nmになるように低屈折率材料の層の膜厚を調整した。評価試験として、得られたフィルムについて以下の(A)分光反射率、(イ)耐擦傷性及び(ウ)密着性、また得られた塗液については以下の(エ)低屈折率材料の屈折率の測定を行った。

[0053] (A)分光反射率

5°正反射測定装置を備えたUVスペクトル(日本分光社製、商品名「U-best35」)により測定した。但し、端面を測定面とし端面は反射を避けるためサンドペーパーで荒らして測定した。結果を図1及び図2に示す。また最小反射率を表1に示す。

(イ)耐擦傷性

番号0000のステールウール硬度(SW硬度)を測定することによって、以下の評価基準によって評価した。結果を表1に示す。

A:強く擦っても傷が付かない、B:強く擦ると僅かに傷が付く、C:軽く擦ると僅かに傷が付く、D:強く擦っても著しく傷が付く。

(ウ)密着性

基準目利離試験をJIS K 5400に従って行った。結果を表1に示す。

(エ)低屈折率材料の屈折率

塗液を、乾燥後の厚さが100μmになるようガラス上に塗布し、電子線照射器により加速電圧175kV、ビーム電流5mAで吸収線量5Mradの電子線を照射、硬化し、得られた膜をガラスから剥離し、アッペラシヤン(アタグ株式会社製)を用いて屈折率を測定した。結果を表1に示す。

【0054】表1例1-3及び1-4

合成例2で合成した生成物C、TMTAを表1に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例1で作製したHC-PET上に各塗液を塗布した。電子線照射器(岩崎電気社製)により加速電圧125kV、ビーム電流35mAで吸収線量15Mradの電子線を照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製した。この際、瞬間マルチ測光システムを用いて反射率が最小値を示す波長が550~600nmになるように低屈折率材料の層の膜厚を調整した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例1-1及び1-2と同様に評価試験の測定を行った。結果を図3、図4及び表1に示す。

【0055】表1例1-5及び1-6

合成例1で合成した生成物B、TMTA、10%フッ化マグネシウムゾル(商品名「NFS-10P」、日産化学社製)(以下「NFS-10P」と略す)及びBAROCUR1116を表1に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例2で作製したHC-TAC-A上に各塗液を塗布した。紫外線照射器により10000mJ/cm²の紫外線を3回照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射TACフィルムを作製した。この際、瞬間マル

チ測光システムを用いて反射率が最小値を示す波長が550~600nmになるように低屈折率材料の層の膜厚を調整した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例1-1及び1-2と同様に評価試験の測定を行った。結果を図5、図6及び表1に示す。

【0056】表1例1-7及び1-8

合成例1で合成した生成物B、テトラアクリル酸-4,4,5,5,6,6,7,7-オクタフルオロデカン-1,2,9,10-テトラオール(以下F₁₂DTAと略す)、合成例5で合成した反応液F及びBAROCUR1116を表1に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例3で作製したHC-TAC-B上に各塗液を塗布した。紫外線照射器により10000mJ/cm²の紫外線を3回照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射TACフィルムを作製した。この際、瞬間マルチ測光システムを用いて反射率が最小値を示す波長が550~600nmになるように低屈折率材料の層の膜厚を調整した。得られた塗液及び減反射フィルムについて実施例1-1及び1-2と同様に評価試験の測定を行った。結果を図7、図8及び表1に示す。

【0057】比較例1及び2

製造例1及び2で作製したHC-PET及びHC-TACの分光反射率、最小反射率及び耐擦傷性を、実施例1-1及び1-2と同様に測定した。結果を図9、図10及び表1に示す。

【0058】比較例3

ジアクリル酸-2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-ヘプタデカフルオロノニルエチレングリコール(以下F₁₇EDAと略す。)又はF₁₂DTAとTMTAとを表1に示す配合割合で混合し、溶媒としてトルエン900重量部を混合し塗液を調製した。次いでマイクログラビアコーターを用いて製造例1で作製したHC-PET上に各塗液を塗布した。電子線照射器(岩崎電気社製)により加速電圧125kV、ビーム電流35mAで吸収線量15Mradの電子線を照射し、塗液の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製した。この際、瞬間マルチ測光システムを用いて反射率が最小値を示す波長が550~600nmになるように低屈折率材料の層の膜厚を調整した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例1-1及び1-2と同様に評価試験の測定を行った。結果を図11、12及び表1に示す。

【0059】表1~3中0.1116は、「BAROCUR1116」商品名、メルク社製、(1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン)を示す。

【0060】

【表1】

No.	基板 フィルム	GH含有含フッ 素二官能単量体		含フッ素単量体 四官能二官能		多官能 単量体	無機酸粒子		硬化 開始剤	最小 反射 率	密着性	SW 硬度	屈折率	
		生成物B 重量部	生成物C 重量部	F ₁₂ DTA 重量部	F ₁₂ EDA 重量部	TMMTA 重量部	MFS-10P 重量部	反応液F 重量部	D.1116 重量部					
実施例1-1	HC-PET	7.0	—	—	—	3.0	—	—	—	1.5	100/100	C	1.446	
実施例1-2	HC-PET	3.0	—	—	—	7.0	—	—	—	2.0	100/100	B	1.474	
実施例1-3	HC-PET	—	7.0	—	—	3.0	—	—	—	1.5	100/100	C	1.446	
実施例1-4	HC-PET	—	4.0	—	—	6.0	—	—	—	2.0	100/100	B	1.472	
実施例1-5	HR-TAC-A	2.0	—	—	—	8.0	3.0	—	—	1	0.5	100/100	B	1.447
実施例1-6	HC-TAC-A	2.5	—	—	—	8.5	1.5	—	—	1	0.6	100/100	A	1.465
実施例1-7	HR-TAC-B	5.0	—	2.0	—	—	—	6.0	—	1	0.7	100/100	B	1.446
実施例1-8	HR-TAC-B	1.0	—	5.0	—	—	—	8.0	—	1	0.9	100/100	A	1.466
比較例1	HC-PET	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.4	A	—	
比較例2	HC-TAC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4.0	A	—	
比較例3	HC-PET	—	—	—	7.0	3.0	—	—	—	1.1	30/100	D	1.421	
比較例4	HC-PET	—	—	7.0	—	3.0	—	—	—	1.8	40/100	B	1.467	

【0061】実施例2-1及び2-2

合成例3で合成した生成物DとTMMTAとを表2に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれにトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、実施例1-1及び1-2と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製し、前記(ア)分光反射率及び(イ)耐擦傷性試験と、得られた塗液についての(エ)屈折率の測定を行った。各評価試験の測定を行った。結果を図13、14及び表2に示す。

【0062】実施例2-3及び2-4

合成例4で合成した生成物E、TMMTAを表2に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、実施例1-3及び1-4と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製し、実施例2-1及び2-2と同様の評価試験の測定を行った。結果を図15、16及び表2に示す。

【0063】実施例2-5及び2-6

合成例3で合成した生成物D、TMMTA、MFS-10P及びDAROCUR1116を表2に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、実施例1-5及び1-6と同様に低屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射TACフィルムを作製し、実施例2-1及び2-2と同様の評価試験の測定を行った。結果を図17、18及び表2に示す。

【0064】実施例2-7及び2-8

合成例3で合成した生成物D、TMMTA、合成例5で合成した反応液F、及びDAROCUR1116を表2に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。組成物それぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで、実施例1-7及び1-8と同様に低

屈折率材料及び高屈折率材料の層が積層された減反射TACフィルムを作製し、実施例2-1及び2-2と同様の評価試験の測定を行った。結果を図19、20及び表2に示す。

【0065】比較例5

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート（以下F₁₇Aと略す。）100重量部、溶媒としてトルエン900重量部を混合し塗液を調製した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例1で作製したHC-PET上に、各溶液を塗布した。電子線照射器（岩崎電気社製）により加速電圧125kV、ビーム電流35mAで吸収線量15Mradの電子線を照射し、コーティングされた単量体組成物の硬化を行って低屈折率材料の層が形成された減反射PETフィルムを作製した。この際、瞬間マルチ光システムを用いて反射率が最小値を示す波長が550～600nmになるように低屈折率材料の層の膜厚を調整した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例2-1及び2-2と同様の評価試験を行った。結果を図21及び表2に示す。

【0066】比較例6及び7

F₁₂EDA又はTMMTAと、DAROCUR1116とを表2に示す配合割合で混合しそれぞれに溶媒としてトルエン900重量部を混合し2種類の塗液を調製した。次いで実施例1-5及び1-6と同様に低屈折率材料の層が形成された減反射TACフィルムを作製した。得られた塗液及び減反射フィルムについて、実施例2-1及び2-2と同様の評価試験を行った。結果を図22及び表2に示す。

【0067】比較例8～10

F₁₇AとTMMTAとを表2に示す配合割合で混合したが、いずれも相溶しなかった。

【0068】

【表2】

	基板 フィルム	含フッ素三官能 単量体		含フッ素単量体		多官能 単量体	無機微粒子		硬化 開始剤 D.1116	最小 反射率	SW 強度	屈折率
		生成物B 重量部	生成物B 重量部	F ₁₂ A 重量部	F ₁₂ BDA 重量部		TMETA 重量部	MPS-10F 重量部				
実施例2-1	HC-PET	70	—	—	—	30	—	—	—	1.5	C	1.447
実施例2-2	HC-PET	30	—	—	—	70	—	—	—	1.9	B	1.473
実施例2-3	HC-PET	—	70	—	—	30	—	—	—	1.5	C	1.447
実施例2-4	HC-PET	—	30	—	—	70	—	—	—	2.0	B	1.483
実施例2-5	HR-TAC-A	40	—	—	—	40	150	—	1	0.5	B	1.448
実施例2-6	HR-TAC-A	30	—	—	—	50	100	—	1	0.6	A	1.464
実施例2-7	HR-TAC-B	80	—	—	—	20	—	60	1	0.7	B	1.443
実施例2-8	HR-TAC-B	40	—	—	—	40	—	80	1	0.9	A	1.474
比較例6	HC-PET	—	—	100	—	—	—	—	—	0.4	D	1.364
比較例6	HC-TAC-A	—	—	—	—	100	—	—	—	1.0	B	1.505
比較例7	HC-PET-A	—	—	—	100	—	—	—	—	0.3	D	1.388
比較例8	—	—	—	70	—	30	—	—	—	相 溶 せ ず		
比較例9	—	—	—	50	—	50	—	—	—	相 溶 せ ず		
比較例10	—	—	—	30	—	70	—	—	—	相 溶 せ ず		

【0069】実施例3-1及び3-2

合成例1で合成した生成物Bと、TMETAと、DAROCUR1116とを表3に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。トルエン900重量部を混合し塗液を調製した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例4で作製したHR-AG-PETフィルム上、又は製造例5で作製したHR-AG-TACフィルム上にそれぞれ塗布した。紫外線照射器により1000mJ/cm²の紫外線を3回照射し硬化を行なった。得られたフィルムについて、前記(ア)分光反射率、(イ)耐擦傷性及び(ウ)密着性の試験の他に、以下の(オ)全光線透過率及びヘイズの測定を行なった。結果を図2、24及び表3に示す。

(オ)全光線透過率及びヘイズ
測定・色差計(日本電測工業社製、商品名「ND-1001D」)により測定した。

【0070】実施例3-3及び3-4

合成例1で合成した生成物B、F₁₂DTA、合成例5で合成

した反応液F、及びDAROCUR1116を表3に示す配合割合で混合し単量体組成物を得た。トルエン900重量部を混合し塗液を調製した。次いで、マイクログラビアコーターを用いて製造例4で作製したHR-AG-PETフィルム上、又は製造例5で作製したHR-AG-TACフィルム上にそれぞれ塗布した。紫外線照射器により1000mJ/cm²の紫外線を3回照射し硬化を行なった。得られたフィルムについて、前記(ア)分光反射率、(イ)耐擦傷性及び(ウ)密着性の試験の他に、以下の(オ)全光線透過率及びヘイズの測定を行なった。結果を図2、24及び表3に示す。

【0071】比較例11及び12

製造例4で用いたAG-PETフィルム又は製造例5で用いたAG-TACフィルムについて、前記(ア)分光反射率、(イ)耐擦傷性、(オ)全光線透過率及びヘイズの測定を行なった。結果を図2、28及び表3に示す。

【0072】

【表3】

	基板 フィルム	生成物B 重量部	F ₉ DTA 重量部	TMETA 重量部	反応液F 重量部	D.1116 重量部	最小 反射率	全光線透 過率 %	ヘイズ %	密着性	SW 強度
実施例1-1	HR-AG-PET	70	—	30	—	1	1.1	92	5	100/100	B
実施例1-2	HR-AG-TAC	70	—	30	—	1	0.9	95	5	100/100	B
実施例1-3	HR-AG-PET	50	20	—	60	1	1.1	92	5	100/100	A
実施例1-4	HR-AG-TAC	50	20	—	60	1	0.9	95	6	100/100	A
比較例11	AG-PET	—	—	—	—	—	2.9	89	5	—	A
比較例12	AG-TAC	—	—	—	—	—	3.0	92	5	—	A

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1-1の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図2】実施例1-2の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

グラフである。

【図3】実施例1-3の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図4】実施例1-4の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

ラフである。

【図 5】実施例 1-5 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 6】実施例 1-6 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 7】実施例 1-7 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 8】実施例 1-8 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 9】比較例 1 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 10】比較例 2 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 11】比較例 3 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 12】比較例 4 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

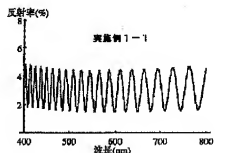
【図 13】実施例 2-1 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 14】実施例 2-2 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

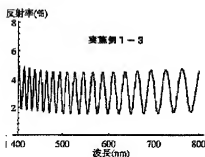
【図 15】実施例 2-3 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 16】実施例 2-4 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

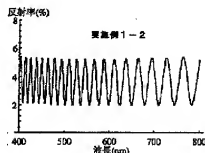
【図 1】



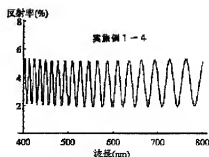
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【図 17】実施例 2-5 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 18】実施例 2-6 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 19】実施例 2-7 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 20】実施例 2-8 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 21】比較例 5 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 22】比較例 6 及び 7 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 23】実施例 3-1 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 24】実施例 3-2 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

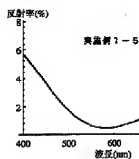
【図 25】実施例 3-3 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 26】実施例 3-4 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

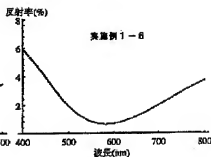
【図 27】比較例 11 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

【図 28】比較例 12 の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

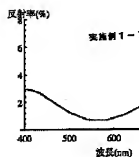
【圖 5】



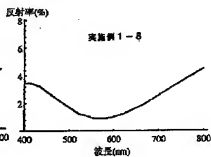
【圖 6】



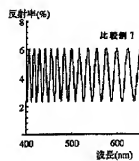
【圖 7】



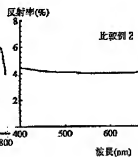
【圖 8】



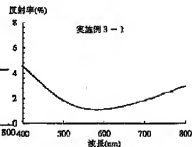
【圖 9】



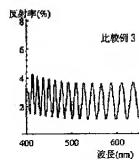
【圖 10】



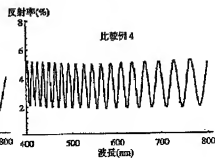
【圖 23】



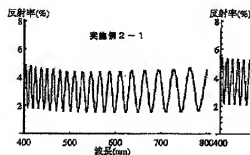
【圖 11】



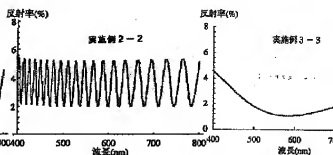
【圖 12】



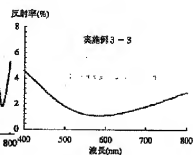
【圖 13】



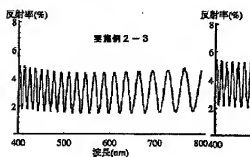
【圖 14】



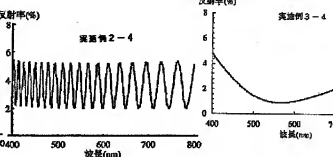
【圖 25】



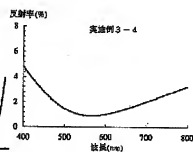
【圖 15】



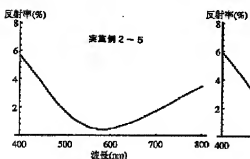
【圖 16】



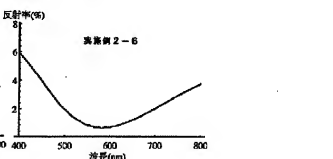
【圖 26】



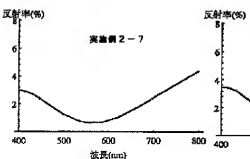
【圖 17】



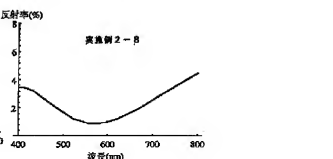
【圖 18】



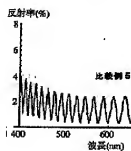
【圖 19】



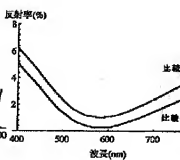
【圖 20】



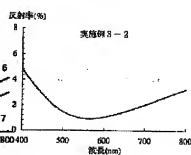
【図 21】



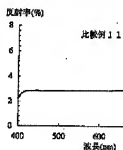
【図 22】



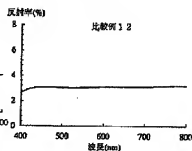
【図 24】



【図 27】



【図 28】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G02B 1/11

識別記号 序内整理番号

F I
G02B 1/10

技術表示箇所

A

(72)発明者 伊藤 哲也

茨城県つくば市春日 2-20-3

(72)発明者 後藤 義隆

茨城県筑波郡谷和原村絹の台 6-5-7